BEITRÄGE ZUR KENNTNIS
DES SILICIUMS.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITAT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 4. MAI 1905

VON

AUGUST JEAN KIESER

AUS

FRANKFURT A. M. — BOCKENHEIM.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

WÜRZBURG

C. J. BECKERs UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1905.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507204_0029

DEM ANDENKEN

MEINER MUTTER.

Nachstehende Arbeit wurde im chemischen Institute der Kgl. Universität Würzburg von Januar 1904 bis Juli 1905 auf Veranlassung und unter Leitung des *Herrn Prof. Dr. Manchot* ausgeführt.

Diesem meinem sehr verehrten Herrn Lehrer gestatte ich mir auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank für seine Anregungen und Unterstützungen abzustatten.

Das natürliche Vorkommen des Siliciums, wie es in Gesteinen und Mineralien in Form von Silikaten und Quarz auftritt, zeigt eine grosse Mannigfaltigkeit. Diese Mannigfaltigkeit erweist sich jedoch bei näherer Betrachtung als eine hauptsächlich auf das geologisch-mineralogische und krystallographische Gebiet beschränkte.

Für den Chemiker erscheinen die natürlichen Siliciumverbindungen meist eher etwas eintönig. Für ihn sind ihre vielen Varietäten nichts anderes als Derivate des Siliciumdioxyds; kommen noch andere Elemente hinzu, so sind diese nur durch Vermittlung des Sauerstoffs an das Silicium gebunden und deshalb ohne hervorragendes chemisches Interesse.

Und doch lässt die Betrachtung des periodischen Systems den Gedanken aufkommen, dass das Silicium, weil es dem Kohlenstoff hier so nahe verwandt erscheint, eine grosse Anzahl der verschiedenartigsten Verbindungen zu bilden imstande sein müsse; wenigstens könnte man denken, dass man auf künstlichem Wege relativ leicht zu diesen gelangen sollte.

In der Tat sind wohl auch eine Reihe von Arbeiten in der Hoffnung unternommen worden, eine der „organischen“ Chemie analoge Siliciumchemie zu begründen.

Hier sind namentlich die interessanten Arbeiten von *Friedel* und *Ladenburg* vom Ende der sechziger Jahre des vorigen Jahrhunderts zu nennen.

Schon vorher, 1857, war es *Wöhler*[1]) gelungen, eine Wasserstoffverbindung $Si H_4$ darzustellen, der in neuester Zeit von *Ogier*[2]) das sogenannte Silicoäthan hinzugefügt wurde.

Auch fand *Wöhler* in Gemeinschaft mit *Buff*[3]) eine chlorhaltige Verbindung, der sie die Formel

$$Si_2 Cl_3 2 H Cl$$

gaben.

Zehn Jahre später nahmen *Friedel* und *Ladenburg* die Untersuchungen über diese Substanz wieder auf und wiesen ihr die Formel $Si H Cl_3$ zu. Wegen der formellen Analogie in der Zusammensetzung mit dem Chloroform $CH Cl_3$ nannten sie es Silicochloroform. Auch mit Brom und Jod liessen sich gleiche Verbindungen, Siliciumbromoform[4]) und Siliciumjodoform,[5]) darstellen.

Siliciumhalogenderivate waren schon früher bekannt.

Scheele hatte bereits auf eine Verbindung von Fluor und Silicium hingewiesen, die dann durch die Untersuchung von *Gay-Lussae, Thenard* und *Berzelius* als $Si F_4$ definiert wurde. Mit der Darstellung dieses Körpers war zugleich der erste Schritt zu einer weiteren Entdeckung getan. *Berzelius*[6]) war es, der 1824 das Einwirkungsprodukt von $Si F_4$ auf Wasser untersuchte und zeigte, dass dabei eine neue Verbindung, die Kieselfluorwasserstoffsäure $H_2 Si F_6$, entsteht.

Friedel und *Ladenburg* haben sich dann in den sechziger Jahren durch ihre fruchtbaren Arbeiten ein grosses

---

[1]) Liebigs Annalen, **102**, 265, **103**, 218.
[2]) Ann. de Chim. et. de Phys. (5) t. 20.
[3]) Liebigs Annalen **104**, 96.
[4]) Gattermann, B. **22**. 193.
[5]) Friedel, C. r. **67**, 98.
[6]) Poggend. Annalen, **1**, 172.

Verdienst um die Kenntnis der Siliciumverbindungen erworben. Von ihren Siliciumhalogenverbindungen[1]) seien als Vertreter verschiedener Arten Siliciumtrichlorid oder Hexachlorid, $Si_2 Cl_6$, Siliciumoxychlorid, $Si_2 O Cl_6$, und Siliciumchlorobromid, $Si Br_2 Cl_2$, genannt.

Durch Einwirkung von Wasser auf die Halogenderivate (z. B. $Si_2 J_6$) gelangten die beiden Forscher zu einer neuen Verbindung $(Si O_2 H)_2$, die sie wegen ihrer Zusammensetzung Silicooxalsäure nannten.

Diese der organischen Chemie entnommene Bezeichnung könnte leicht dazu verleiten, auch bezüglich der Eigenschaften auf eine Analogie mit der Kohlenstoffverbindung zu schliessen, was jedoch keineswegs der Fall ist.

So fehlt der Silicooxalsäure gerade die charakteristische Eigenschaft einer Säure, mit Basen Salze zu bilden. Dasselbe gilt für das Silicoameisensäureanhydrid $Si_2 H_2 O_3$, das bei Einwirkung von $Si H Cl_3$ auf Wasser entsteht.

Schon durch kalte verdünnte Alkalilösung werden diese beiden „Säuren“ unter Wasserstoffentwicklung vollkommen zersetzt. Es tritt also gerade das Gegenteil einer Salzbildung ein.

Die Resultate dieser Untersuchungen haben, so interessant sie an sich sind, wohl doch nicht die Hoffnungen erfüllt, die ihre Unternehmer wahrscheinlich auf sie gesetzt hatten, denn im Grunde machte die Chemie des Siliciums in demselben Zeitabschnitte, in welchem die Chemie des Kohlenstoffs einen so grossen Aufschwung nahm, nur relativ geringe Fortschritte.

Und dies lässt sich jetzt nachträglich wohl erklären. Denn es zeigen ja schon gerade diese ersten Versuche, dass das Silicium in seinen Verbindungen durchaus nicht

---

[1]) Liebigs Annalen, **203**, 253; **145**, 187.

die Mannigfaltigkeit besitzt, welche man aus seiner Verwandtschaft mit dem Kohlenstoff bei ihm vermuten könnte, und dass das Studium seiner Verbindungen unter diesem Gesichtspunkt somit keineswegs besonders aussichtsvoll erscheint.

Demgegenüber darf man aber andererseits wieder auf die Worte *Wöhlers* verweisen, welcher im Jahre 1856 schreibt:

„Das Silicium gehört unstreitig zu den merkwürdigsten Elementen unseres Planeten, weil es eins der Hauptmaterialien ist, welche zum Bau desselben gedient haben."

Wäre man nun z. B. dieser Mahnung entsprechend der Meinung, dass die nähere Kenntnis der Silikate vom chemischen Standpunkt aus, ihr Entstehen, ihre Konstitution, der Aufklärung wert sei, so hätte man zu beachten, dass ein grosser Teil derselben ohne Zweifel durch pyrogene Prozesse entstanden ist und müsste, um in dieser Richtung weiter vorzudringen, nun die Chemie des Siliciums bei sehr hohen Temperaturen weiter ausbauen.

Auch hier ergibt sich wieder, dass die Siliciumchemie von der Kohlenstoffchemie sehr verschieden und die Analogieaufstellung hinfällig ist.

Fragt man sich nun, was für das Studium des Siliciums bei hohen Temperaturen geschehen ist, so sind zuvörderst wieder die Arbeiten *Wöhlers* zu erwähnen, dem wir ja auch die beste Darstellung des krystallisierten Siliciums zu verdanken haben.

Durch Erhitzen von geschmolzenem Chlorkalcium mit krystallisiertem Silicium und Natrium[1]) erhielt er einen Körper, der, wenn auch nicht rein, so doch zum weitaus grössten Teile aus einem Calciumsilicid nach der Formel

---

[1]) Ann. de. chim. et de phys. (3) **69**, 225.

$Ca\ Si_2$ besteht, ein Ergebnis, welches *Moissan* und *Dilthy* neuerdings bestätigt haben.

Silicide erhielt *Wöhler* auch mit Mangan und Magnesium, freilich wenig definierte Verbindungen. Ein drittes glaubte er gefunden zu haben bei seinen Versuchen, aus Chromchlorid durch Aluminium Chrom in krystallisierter Form darzustellen.[1]) Es entstand eine krystallisierte Verbindung von Chrom und Aluminium, der aber ausser Eisen auch Silicium beigemengt war, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt:

Chrom	63,00	63,05
Aluminium	29,08	27,71
Silicium	4,37	5,03
Eisen	3,30	2,61
	99,75	98,40

„Es wäre möglich", schreibt *Wöhler*, „dass das Silicium einen wesentlichen Bestandteil dieser Verbindung ausmachte; denn bei sorgfältiger Untersuchung zeigte es sich, dass selbst gut ausgebildete, stark glänzende Krystalle bei der Auflösung eine Menge Siliciumoxyd bildeten. Betrachtet man dann das Eisen als eigentlich unwesentlich aber teilweise das Aluminium oder Chrom isomorph vertretend, so liesse sich aus den obigen Zahlen als damit am nächsten übereinstimmend die Formel $Al_{11}\ Cr_{12}\ Si$ (oder vielleicht $Al\ Si + Al_{10}\ Cr_{12}$) ableiten."

Wöhler selbst erklärt aber am Schlusse seiner Veröffentlichung diese Ableitung für wenig wahrscheinlich und nur als einen Ausdruck der Analyse.

Aus den hier angeführten Arbeiten *Wöhler*s ist ersichtlich, dass es sich bei ihm zum Teil nur um Anfänge handelt. Er beabsichtigte wohl auch selbst nicht, abge-

[1]) Liebigs Ann. **106**, 118.

schlossene Untersuchungen damit zu bieten, sondern wollte nur neue Wege zeigen, auf denen man zu neuen Arbeiten und näherer Kenntnis des Siliciums gelangen könne. Aber diese Anfänge sind lange Zeit hindurch nicht weiter verfolgt worden, da die Chemiker erst wichtigere Aufgaben auf anderen Gebieten lösen zu müssen glaubten.

So sehen wir nach *Wöhler*s Untersuchungen einen fast dreissigjährigen Stillstand in der Siliciumchemie — von jenen „organischen" Si-Verbindungen abgesehen — eintreten, bis in den neunziger Jahren der französische Chemiker *Moissan* durch seine Arbeiten mit dem elektrischen Ofen, mittelst dessen er zunächst Carbide und dann auch Silicide darstellte, auf die älteren Untersuchungen zurückgriff und dadurch auch andere Forscher zur Wiederbeschäftigung mit der Siliciumchemie bei hohen Temperaturen veranlasste.

Doch sind wohl viele der im elektrischen Ofen dargestellten Silicide nicht als einheitliche Verbindungen anzusehen. Vielmehr liegen auch hier erst die Anfänge eines neuen Gebietes vor, das durch die jetzt zur Verfügung stehende hohe Temperatur der Forschung zugänglich wurde.

Wie wenig es nämlich bei solchen Arbeiten nutzt, das erhaltene Reaktionsprodukt einfach zu analysieren und sich daraus eine Formel zu bilden, zeigt schon die alte Streitfrage, ob das Aluminium Silicide bildet. *Wöhler* nahm an, dass ein solches bei seiner Siliciumdarstellung entsteht, *Sainte-Claire Deville* stellte sogar die Formel $Si\,Al_2$ auf, und *Winkler* kam durch Analyse siliciumhaltiger Reguli zur Formel $Si_3\,Al_2$. Die Untersuchungen von *Vigouroux* machten aber diese Arbeiten hinfällig, da nach ihm überhaupt keine „Verbindung" von Aluminium und Silicium existiert.

(Vergl. experim. Teil.)

Offenbar ist es bei Versuchen über derartige Schmelzprozesse notwendig, systematisch vorzugehen und die Theorie des chemischen Gleichgewichtszustandes sowie der Dissoziationsvorgänge bei der Diskussion der analytischen Resultate zu berücksichtigen. Hierfür ist freilich, um eine feste Basis zu haben, Erfordernis, dass das Reaktionsprodukt nicht eine unhomogene Masse ist, weil nur die Betrachtung der in einem homogenen Regulus erfolgenden Reaktionen einigermassen übersichtliche Verhältnisse ergibt.

Unter diesen Umständen ist es auffallend, dass das *Wöhler*'sche Verfahren zur Darstellung von Silicium, nämlich Schmelzen von Kaliumsiliciumfluorid mit Aluminium, welches glatt einen homogenen Regulus liefert, noch nicht benutzt worden ist, um Siliciumverbindungen bei hoher Temperatur darzustellen. Die bequeme Handhabung des Verfahrens bei Vermeidung des elektrischen Ofens sowie der Umstand, dass die angewandten Fluoride zugleich als Flussmittel dienen, sind weitere Vorteile dieser Methode.

Auf Veranlassung des Herrn Professor *Manchot* unternahm ich deshalb eine Reihe von Versuchen, bei denen die *Wöhler*'sche Reaktion das Medium lieferte, um Verbindungen des Siliciums mit Metallen darzustellen.

I.

Doppelsilicide von Aluminium und Chrom.

Zur Darstellung des Aluminiumchromsilicides bereitete ich zunächst aus Chromsäure, Flusssäure und Kalilauge Chromsäurekaliumfluorid $CrO_3 . KF$. Von dem gut getrockneten Salz mischte ich eine 2,6 g Chrom entsprechende Menge mit 40 g Kaliumsiliciumfluorid und 44 g Aluminium. Das Gemisch wurde im hessischen Tigel mittelst des Perrotofens geschmolzen und die Schmelze eine halbe Stunde bei starker Glut in Fluss gehalten. Nach dem Erkalten fand sich am Boden des Tigels neben hellgrauem Salz ein Metallregulus, der zur Entfernung des freien Aluminiums mit verdünnter Salzsäure behandelt wurde. Der Rückstand wurde zur Beseitigung des Siliciums mit verdünnter Natronlauge erwärmt, und so nach Auswaschen und Trocknen das reine Silicid erhalten.

Die dabei auftretenden Mengenverhältnisse waren:

Gewicht des	Regulus	43	g
„	„ Silicids + Si	8,8	„
„	„ Silicids	5	„
	Theoretische Ausbeute	5,4	g.

Statt des Chromsäurekaliumfluorids kann man einfacher Kaliumbichromat anwenden. Auch mit metallischem Chrom gelang der Versuch. Chromchlorid ist nicht geeignet.

Die Analyse des Silicides bereitete zunächst grosse Schwierigkeiten. Da der Körper in Säuren vollkommen unlöslich ist, versuchte ich eine Aufschliessung mit Natrium- + Kaliumkarbonat unter Zusatz von etwas Salpeter. Die Zersetzung war jedoch durchaus ungenügend.

Auch ein Gemisch von 8 Teilen $K NO_3$ und 2 Teilen $K_2 CO_3$, das unter zeitweisem Zusatz von $K NO_3$ flüssig erhalten wurde, hatte selbst nach zwölfstündigem Schmelzen kaum die Hälfte der Krystalle zersetzt.

Beim Erhitzen im trockenen Chlorstrom auf hohe Temperatur verbrannte zwar die Substanz unter lebhafter Feuererscheinung, doch ergaben sich bei dieser Art der Aufschliessung höchst unzulängliche quantitative Werte.

Endlich fand ich im Schmelzen mit Ätznatron das gewünschte Resultat, vollkommen, in kurzer Zeit und durchaus quantitativ das Silicid zu zersetzen.

Darauf gründend gestaltete sich der Gang der Analyse folgendermassen:

Die Substanz wurde mit reinstem Na OH im Silbertigel aufgeschlossen, die Schmelze in Wasser gelöst und nach der von *Gibbs*[1]) angegebenen Methode mittelst Bromwasser das Chrom zu Chromsäure oxydiert durch Kochen bis zur reinen Gelbfärbung. Nach Verjagen des Überschusses an Brom wurde das Aluminium mit kohlensaurem Ammon gefällt, in Salzsäure gelöst und nochmals mit Ammoniak niedergeschlagen (oder der Glührückstand mit heissem Wasser und Ammoniak behandelt). Zur Entfernung der teilweise mitgefallenen Kieselsäure wurde mit Flusssäure und konz. Schwefelsäure abgeraucht und geglüht. Der Rückstand ist $Al_2 O_3$.

Im Filtrate wurde die Chromsäure mit Salzsäure und Alkohol reduziert und das Chrom mit Ammoniak gefällt. (Doppelte Fällung.) Auch hier wurde zur Entfernung von noch mitgefallener Kieselsäure mit Flusssäure und Schwefelsäure abgeraucht. Es hinterbleibt $Cr_2 O_3$.

---

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie **3**, 327.

Zur Bestimmung des Siliciums wurde die Substanz wie oben aufgeschlossen, die wässrige Lösung der Schmelze mit Salzsäure angesäuert, zur Trokene gedampft, mehrmals mit konz. H Cl abgedampft und schliesslich bei etwa 125 ° längere Zeit getrocknet. Nach Aufnahme mit angesäuertem Wasser wurde filtriert und geglüht. Es hinterbleibt $Si O_2$. Die Reinheit desselben wurde durch Abrauchen mit H F und $H_2 SO_4$ und nochmalige Wägung kontrolliert.

Eine scharfe Bestätigung dieser Analysenresultate wurde durch folgendes Verfahren erhalten:

Die abgewogene Substanz wird in einer Platinschale in Flusssäure aufgelöst, die Säure abgedampft und mit konz. Schwefelsäure abgeraucht. Nach starkem Glühen vor dem Gebläse hinterbleibt die Summe der Oxyde $Al_2 O_3 + 2 Cr_2 O_3$.

Resultate der Analysen:

0,1985	g	Substanz	gaben	0,1632	g $Si O_2$.
0,3070	„	„	„	0,2576	„ „
0,2642	„	„	„	0,2224	„ „
0,1767	„	„	„	0,0366	„ $Al_2 O_3$.
0,2702	„	„	„	0,0624	„ „
0,1767	„	„	„	0,1225	„ $Cr_2 O_3$.
0,1839	„	„	„	0,1318	„ „

Berechnet für $Al Cr_2 Si_3$:	%	Gefunden:
Si 39,35.		38,66.
		39,45.
		39,58.

Berechnet für $Al Cr_2 Si_3$:	%	Gefunden:
Al 12,51.		10,98.
		12,25.
Cr 48,14.		47,47.
		49,07.

Die Resultate der Abräucherungen ergaben:

0,1985 g Substanz gaben 0,1860 $Al_2O_3 + 2\ Cr_2O_3$.
0,2646 „ „ „ 0,2480 „
0,4258 „ „ „ 0,3992 „
0,1973 „ „ „ 0,1857 „

Rückstand berechnet in % der

angewandten Substanz:	Gefunden:
93,90.	93,70.
	93,73.
	93,75.
	94,12.

Oder für $Al\ Cr_2$ %	Gefunden:
60,65.	60,52.
	60,54.
	60,56.
	60,79.

Die Summe der Mittel aus den direkten Siliciumbestimmungen und den Abräucherungsanalysen ergibt also:

39,23 % Silicium
+ 60,60 „ Al + 2 Cr
99,83 „

Aus den analytischen Zahlen berechnet sich das Atomverhältnis 1 Al : 2 Cr : 3 Si, also die Eormel $Al\ Cr_2\ Si_3$.

Eigenschaften.

Chemisches Verhalten: Die Substanz ist äusserst beständig gegen chemische Agentien, sie ist unlöslich in konzentrierter Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, in Königswasser bleibt sie selbst beim Kochen blank und unverändert. Flusssäure löst schon in der Kälte sehr rasch, noch besser, fast momentan, mit Salpetersäure gemischt

auf. Natronlauge löst nicht, schmelzendes Alkali dagegen leicht, schmelzendes Karbonat auch bei Zusatz von Salpeter schwierig, ebenso Salpeter allein. Schmelzendes Kaliumchlorat und Bisulfat sind ohne merkliche Wirkung, ebenso Hypochloritlösung. Chlor, Brom und Jod greifen in der Hitze an, Chlor am stärksten, Jod am schwächsten. Wenn man im Chlorstrom auf helle Rotglut erhitzt, so verbrennen die einzelnen Teilchen mit glänzender Feuererscheinung. Trockener Chlorwasserstoff greift in der Hitze schwierig an. Beim Erhitzen im Sauerstoffstrom wurde keine Veränderung wahrgenommen. Die Krystalle blieben auch hierbei blank.

Physikalische Eigenschaften.

Das Aluminium-Chromsilicid bildet sehr schöne, bis zu 6 mm lange, dünne Krystalle von hexagonalen Habitus. Sie sind vollkommen undurchsichtig, von weissgrauer Farbe und äusserst starkem metallischem Glanz. Bei der mikroskopischen Betrachtung zeigen sie sich als scharf begrenzt und frei von anhängenden Verunreinigungen wie etwa Korund und dergleichen. Ausgelesene Krystalle zeigten in ihrer Zusammensetzung keinen Unterschied von dem zurückbleibenden Krystallpulver.

Die Prismenzone[1]) besteht aus sechs Flächen, die unter 60^0 ($_{120}{}^0$) gegen einander geneigt sind. Ausser diesen Flächen kommt eine zu dieser Zone senkrechte Fläche vor, nach welcher die Krystalle spalten; endlich zuweilen eine Fläche in der Zone der Prismen zur Basis. Diese tritt aber in der Regel nur mit einer oder zwei Flächen auf. Ihre Neigung gegen die Prismenfläche ist 31^0. Sämtliche gemessene Winkel weichen vom hexa-

[1]) Nach Messungen, die durch freundliche Vermittlung des Herrn Prof. Beckenkamp im mineralogischen Institute zu Würzburg ausgeführt wurden.

gonalen Werte um einen geringeren Betrag ab, als die Schwankungen der betreffenden Winkel für verschiedene Krystalle ausmachen.

Die Substanz lässt sich leicht pulverisieren. Die Härte beträgt etwas über 5. Apatit wird deutlich, Feldspat nicht geritzt. Stahl zeigt sehr deutliche, Glas eben noch erkennbare Schrammen.

Die Krystalle leiten den elektrischen Strom.

Die Dichtebestimmungen ergaben folgende Werte:

1. Angewandte Substanz 0,5279 g
   Pyknometer + Wasser 35,2069 „
   Substanz + Pyknometer + Wasser 35,6230 „

   Berechnete Dichte: 4,72.

2. Angewandte Substanz 0,4174 g
   Pyknometer + Wasser 35,2069 „
   Substanz + Pyknometer + Wasser 35,5362 „

   Berechnete Dichte: 4,74.

Die oben beschriebene Darstellung des Silicids gab bei Wiederholungen stets das gleiche Produkt. Als ich jedoch die Menge des Siliciumsalzes verdreifachte und zugleich das Aluminium nur etwa verdoppelte, erhielt ich in dem einen Falle ein mit dem erwähnten Körper identisches Produkt, bei einer zweiten Schmelze resultierte jedoch, trotz gleichen Ansatzes, eine an gebundenem Silicium reichere Verbindung. Es musste dabei also ein von den angewandten Mengen unabhängiger Faktor eine ausschlaggebende Rolle spielen.

Zur Aufklärung dieser Verhältnisse stellte ich folgende 8 Schmelzversuche an, bei denen die Menge des Chromsalzes gleichbleibt, die Menge des Kaliumsiliciumfluorids aber steigt.

Angewandtes Chrom: 2,6 g.

I.	5 g	Silicium,	44 g	Aluminium
II.	5 „	„	44 „	„
III.	15 „	„	95 „	„
IV.	15 „	„	95 „	„
V.	28 „	„	180 „	„
VI.	56 „	„	72 „	„
VII.	56 „	„	45 „	„
VIII.	56 „	„	130 „	„

Das Aluminium wurde im Ansatz mit steigender Siliciummenge zugleich relativ vermindert, so dass es z. B. bei VI. nur die theoretisch erforderliche Menge, bei VII. noch weniger betrug. Der Regulus wies jedoch auch im letzteren Falle noch eine bedeutende Menge an freiem Aluminium auf. Die Verarbeitung der Reguli geschah in der früher beschriebenen Weise.

Die nachstehende Zusammenstellung der Zusammensetzung des Regulus in Prozenten zeigt, dass der Siliciumgehalt des Produktes nur von der Konzentration des Siliciums in dem resultireneen Regulus abhängt.

Auch bei gleichem Versuchsansatz (siehe Nr. III und IV.) können ganz verschiedene Produkte entstehen, wenn zufällig nicht der gleiche Siliciumgehalt des Regulus resultiert.

Zusammensetzung des Regulus in Prozenten.

Schmelze No.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Freies Al	83,6	79,5	88,1	81,3	78,7	62,7	51,3	48,4
Freies Si	8,1	8,8	10,8	16,8	17,8	34,4	43,2	48,6
Gebund. Si	3,3	4,6	0,4	—	—	1,3	2,6	1,4
Gebund. Cr	4,0	5,6	0,5	—	—	1,2	2,3	1,3
Gebund. Al	1,0	1,5	0,1	—	—	0,2	0,6	0,3
	$Al\ Cr_2\ Si_3$			Gemische		$Al\ Cr_2\ Si_4$		

Bei einem Gehalt des Regulus von 8—11 % an freiem oder von zirka 11—13 % Totalsilicium erhält man das beschriebene Silicid $Al\ Cr_2\ Si_3$, während bei 17 % an freiem Silicium schon eine merkliche Zunahme im Siliciumgehalt der Verbindung eintritt. Er entspricht bei 34,4 % freiem Silicium einem Mehr von 1 Atom Si im Molekül und ändert sich bis zu einem 50prozentigen Regulus nicht mehr.

Bei den letzten Konzentrationen entsteht also ein zweiter Körper, $Al\ Cr_2\ Si_4$, die dazwischen liegenden Konzentrationen liefern Gemische der beiden Silicide.

Bei Betrachtung der Tabelle kann man der Ansicht sein, dass das Entstehungsgebiet der beiden Körper sicher noch enger begrenzt werden könnte als es hier geschehen ist. Eine solche Ausdehnung der Versuche stiesse aber auf technische Schwierigkeiten, da man hierzu auch die schwer zu regulierende Konzentration des Chroms berücksichtigen müsste. Es ist aber auch gar nicht nötig, denn die Umkehrbarkeit der Reaktion

$$Al\ Cr_2\ Si_3 + Si \rightleftarrows Al\ Cr_2\ Si_4$$

konnte direkt festgestellt werden. Als ich nämlich das Silicid in geschmolzenem Aluminium aufgelöst und die Schmelze etwa eine halbe Stunde bei stärkster Glut flüssig gehalten hatte, fand ich in dem Regulus freies Silicium neben einer nur geringen Menge unveränderter Substanz. Das Silicid ist also bei der Temperatur seiner Entstehung schon teilweise in $Al\ Cr_2\ Si_3$ und Silicium dissoziert. Zieht man hier das Massenwirkungsgesetz zu Hilfe, so werden diese Schmelzvorgänge leicht verständlich. Bei jeder Konzentration entsteht ein gewisser Gleichgewichtszustand, der dann eintritt, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit v im Sinne von links nach rechts in der obigen Gleichung gleich ist v_1, der Geschwindigkeit in entgegengesetzter Richtung.

Da für v zwei Molekülgattungen, für v_1 eine Molekülgattung anzunehmen ist, so haben wir also nach dem Massenwirkungsgesetz

$$v = c_1 \cdot c_2 \cdot k$$
$$v_1 = c_1' \cdot k'$$

und ist $v = v_1$, so wird

$$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_1'} = K$$

worin $K = \frac{k'}{k}$ bedeutet.

Das heisst $\frac{C_{Al\,Cr_2\,Si_3} \cdot C_{Si}}{C_{Al\,Cr_2\,Si_4}} = K$

Vergrössert man also C Si immer mehr, so wird auch der Wert für $C_{Al\,Cr_2\,Si_4}$ stetig anwachsen, bis ein Zustand eintritt, in welchem die Dissoziation praktisch vollkommen unterdrückt ist.

Das Verhältnis zwischen gebundenem Aluminium und Chrom bleibt durch die ganzen Versuche hindurch gleich, denn ersterem gegenüber bleibt das überschüssige Aluminium wegen seiner grossen Menge so gut wie konstant.

Die Analysen des zweiten Aluminium-Chromsilicids geschahen in derselben Weise wie bei dem ersten. Sie lieferten folgende Resultate:

0,3977	g	Substanz	gaben	0,3766	g SiO_2.
0,2975	„	„	„	0,2892	„ „
0,2098	„	„	„	0,0408	„ Al_2O_3.
0,3197	„	„	„	0,0667	„ „
0,2098	„	„	„	0,1281	„ Cr_2O_3.
0,2834	„	„	„	— [1])	

[1]) Diese Chronbestimmung wurde volumetrisch ausgeführt. Zu diesem Zweck wurde die Alkalischmelze längere Zeit unter öfterem Umschwenken stark erhitzt, wodurch sich die Oxydation zu Chromsäure vollzog. Die wässerige Lösung wurde dann mit HCl, IK und Stärke versetzt und mit $^1/_{10}$ normaler Thiosulfatlösung titriert.

Berechnet für $Al Cr_2 Si_4$:	%	Gefunden:
Si 46,38		44,52
		45,71
Al 11,06		10,31
		11,07
Cr 42,56		41,81
		42,90.

Resultate der Abräucherungen:

0,3835 g Substanz gaben 0,3168 g $Al_2 O_3 + 2 Cr_2 O_3$.
0,3256 „ „ „ 0,2691 „ „
0,1868 „ „ „ 0,1547 „ „

Rückstand berechnet in % der angewandten Substanz:	Gefunden:
83,02 %	82,61
	82,65
	82,82.

Oder in % bez. auf $Al Cr_2$	Gefunden:
53,62 %.	53,36
	53,38
	53,49.

Die Resultate ergaben das Verhältnis
1 Al : 2 Cr : 4 Si, also die Formel $Al Cr_2 Si_4$.

Die Produkte aus zirka 17prozentigem Regulus (in der Tabelle als „Gemische“ bezeichnet) lieferten dagegen folgende Daten:

0,3161 g Substanz gaben 0,2760 g Rückstand
0,1651 „ „ „ 0,1412 „ „
0,1728 „ „ „ 0,1492 „ „

d. h. in Prozenten zur angewandten Substanz:

87,32
85,52
86,34.

Der Rückstand ist hier also kleiner wie bei dem ersten und grösser als bei dem zweiten Silicid, entspricht also einem zwischen beiden Körpern liegendem Siliciumgehalt.

Die Eigenschaften dieses zweiten Silicids $Al\ Cr_2\ Si_4$ sind denen des ersten fast gleich. Die Krystalle sind hier nur sehr klein, unterscheiden sich unter dem Mikroskop aber nicht von den Formen der ersten Substanz. Der Körper scheint eine etwas grössere Beständigkeit gegen Flusssäure zu haben, auch ist die Härte ein wenig grösser, da Stahl stärker, Glas sehr deutlich geritzt wird.

Die Dichtebestimmungen ergaben:

1. Angewandte Substanz 0,6068 g
   Pyknometer + Wasser 35,1769 „
   Substanz + Pyknometer + Wasser 35,6512 „
   Berechnete Dichte: 4,58.
2. Angewandte Substanz 0,6204 g
   Pyknometer + Wasser 35,1598 „
   Substanz + Pyknometer + Wasser 35,6534 „
   Berechnete Dichte 4,89.

II.

Doppelsilicide von Aluminium mit Eisen, Nickel, Cobalt, Mangan, Molybdän und Wolfram.

Nach dem günstigen Verlauf beim Chrom wurden auch mit anderen Metallen Schmelzversuche angesetzt.

Die Ansätze waren bei

Eisen: 39,5 K_2 Si F_6.
44 Al
11,6 Fe F_3 . 2 K F.
Gewicht des Regulus 41,7 g.

Nickel: 44 K_2 Si F_6.
40 Al
14 Ni SO_4 + 7 aq.
Gewicht des Regulus 37,5 g.

Cobalt: 44 K_2 Si F_6
40 Al
14 Co SO_4 + 7 aq.
Gewicht des Regulus 38 g.

Mangan: 39,5 K_2 Si F_6
44 Al
7,9 K Mn O_4.
Gewicht des Regulus 43,4 g.

Molybdän: 79 K_2 Si F_6
50 Al
14 Mo O_2 F_2 . 2 K F.
Gewicht des Regulus 48 g.

Wolfram: 39,5 K_2 Si F_6
44 Al
11,6 W O_3.
Gewicht des Regulus 48,5 g.

Die Verbindungen des Eisens, Nickels, Cobalts und Mangans konnten nicht in scharf umgrenzten Krystallen erhalten werden, da sie schon während des Herauspräparierens aus dem Metallregulus stark angegriffen wurden. Molybdän und Wolfram gaben dagegen gut ausgebildete Krystalle. Bei näherer qualitativer Prüfung zeigten sie sich sämtlich als aluminiumhaltig, sind also ebenfalls als Doppelsilicide dieses Metalls zu betrachten.

Das durch Schlemmen mit Metylenjodid vollkommen gereinigte Aluminium-Wolframsilicid unterzog ich auch einer quantitativen Prüfung, konnte jedoch zu einer sicheren Aufstellung einer Formel nicht gelangen, und zwar aus zweierlei Gründen.

Einmal ist hier das Aluminium in so geringem Prozentsatz vorhanden, dass bei dem kleinen Atomgewicht desselben einerseits und dem grossen des Wolframs andererseits schon der allergeringste sonst unschädliche Fehler eine Schwankung von Prozenten hervorruft.

Zweitens aber ist die quantitative Trennung des Wolframs vom Silicium, beziehungsweise der Wolframsäure und Kieselsäure, noch eine Streitfrage der Analytiker.

So hält *de Benneville*[1]) eine Trennung von Wolframsäure und Kieselsäure durch Ammoniak für ungenau, da sich dabei ein geringer Teil der Kieselsäure löse. Dagegen seien genaue Resultate durch Behandeln des Gemisches mit Flusssäure und wenig Schwefelsäure zu erhalten.

Herting[2]) führt aus, dass die Trennung der beiden Körper durch Verjagen der Kieselsäure mit Flusssäure unrichtig sei, da dabei eine noch nicht näher aufgeklärte flüchtige Silicowolframsäureverbindung gebildet würde.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **19**, 377.
[2]) Zeitschrift für angew. Chem. **14**, 165.

Dieser Ansicht wird jedoch von *Wells* und *Metzger*[1]) energisch entgegengetreten. Die beiden Verbindungen liessen sich sehr wohl und genau durch Flusssäure trennen, wenn man zum Erhitzen nur einen Bunsenbrenner benutze, während bei höherer Erwärmung Wolframsäure sich in bedeutender Menge verflüchtige.

Diese letzteren Angaben fand ich bestätigt. Doch ist es äusserst schwierig, die richtige Temperatur zu treffen, bei der einerseits nicht zu stark geglüht ist, andererseits aber auch alle Fluss- und Schwefelsäuredämpfe entwichen sind. Die Gegenwart von Aluminiumsulfat erhöht noch diese Schwierigkeit, da es sehr hartnäckig die Schwefelsäure festhält. Bei einigermassen starkem Glühen wurde etwas Wolframsäure verflüchtigt, die ich als wägbaren Beschlag auf dem Deckel der Platinschale vorfand.

So konnte ich denn nur das Silicium allein mit Sicherheit bestimmen und zwar auf analoge Weise wie bei den Aluminium-Chromsiliciden. Ich erhielt folgende Resultate:

0,2021 g Substanz gaben 0,0516 g SiO_2 = 12,01 % Si.
0,2246 „ „ „ 0,0605 „ „ = 12,67 „ „

Die Analysen zur Bestimmung des Aluminiums gaben um 7 % schwankende Werte.

Eigenschaften.

Das Wolfram-Aluminiumsilicid besteht aus gut ausgebildeten kleinen Krystallen von hexagonalem Habitus. Die Farbe ist fast schwarz. Von Säuren und Königswasser wird es nicht, von Flusssäure erst beim Abdampfen angegriffen. Das Gemisch aus Flusssäure und Salpetersäure ebenso schmelzendes Alkali lösen leicht. Verdünnte Natronlauge greift nicht an, durch schmelzendes Karbonat wird

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 356.

es nur langsam und unvollständig aufgeschlossen. Schmelzender Salpeter und Bisulfat greifen nur sehr schwer an. Dagegen wird der Körper im Chlorstrom aufgeschlossen.

Das Silicid ritzt Glas.

Die Dichtebestimmung ergab:

Angewandte Substanz	0,7158 g
Pyknometer + Wasser	35,1814 „
Substanz + Pyknometer + Wasser	35,8208 „

Berechnete Dichte 9,4.

Versuchstemperatur.

Zur annähernden Bestimmung der Versuchstemperatur bei dem Schmelzvorgange wurde, da das Pyrometer wegen der entstehenden Fluordämpfe nicht anwendbar ist, ein bedeckter Tigel in die Schmelze gesetzt, der einmal Silber, ein zweites Mal Kupfer enthielt. Das Silber wurde gut flüssig, das Kupfer nur eben angeschmolzen. Hieraus ergibt sich eine Reaktionstemperatur von gegen 1100 °.

Bisher hat man Silicide des Aluminiums noch nicht isolieren können. *Deville*s und *Winkler*s vermeintliche Aluminiumsilicide sind durch *Vigouroux*' Arbeiten als ein Irrtum nachgewiesen, der aus seinen eigenen Versuchen auf die Nichtexistenz solcher Körper geschlossen hat. Vielleicht ist es zu weit gegangen, deshalb eine Unfähigkeit des Aluminiums überhaupt, sich mit dem Silicium zu verbinden, annehmen zu wollen, da es noch sehr ungewiss ist, ob die negativen Resultate nicht vielmehr durch die schwere Isolierbarkeit eines Aluminiumsilicids erzielt wurden.

Durch die vorliegende Arbeit ist soviel wenigstens mit Sicherheit nachgewiesen worden, dass Aluminium sich direkt mit dem Silicium verbindet, wenn noch andere Metalle anwesend sind, welche in die Verbindung mit eintreten.

Die dargestellten Körper sind zugleich die ersten bisher beschriebenen Doppelsilicide.

III.

Versuche zur Konstitutionsbestimmung der neu dargestellten Silicide.

Wenn man die grosse Reihe der heute bekannten Metallsilicide übersieht und sie einmal vom Gesichtspunkt der Valenzchemie aus betrachtet, so muss man gestehen, dass bei recht vielen ein Auskommen mit unserer üblichen Valenzlehre unmöglich ist. Zwar bieten Verbindungen wie z. B. CSi oder $SiCu_2$ keine Schwierigkeiten in dieser Beziehung, wie aber wollte man Silicide der Formeln $Ca\,Si_2$, $Si_2\,Mn$, $Si_2\,Fe$, $Si_2\,Cr$, $Cr_2\,Si_3$ konstruieren ohne gegen die heute angenommene Wertigkeit der in Frage kommenden Elemente zu verstossen?

Bei dieser Sachlage ist es auffällig, dass über Versuche, diese Verhältnisse aufzuklären, bis jetzt überhaupt noch nichts bekannt ist, sei es, dass man daran überhaupt nicht gedacht hat, sei es, dass eine experimentelle Handhabe dazu fehlte.

Es könnte sich jedoch eine solche ergeben, wenn man die Wasserstoffmenge misst, welche bei der Zersetzung der Silicide mit Säuren entwickelt wird. Aus der Menge des erhaltenen Gases kann man dann auf die wirkenden Valenzen in der Verbindung schliessen und eine Strukturformel aufstellen.

Allerdings bleibt die Zahl der auf diese Weise bestimmbaren Silicide beschränkt, da die einen sehr schwer darzustellen sind, die anderen von Säuren schwierig oder gar nicht gelöst werden.

Die von mir dargestellten Silicide sind ebenfalls in den meisten Säuren unlöslich, nur von Flusssäure werden

sie unter Wasserstoffentwicklung gelöst. Für die Anwendung dieses Agens ist eine besondere Apparatur notwendig, die ich mir in folgender Weise konstruierte:

In einem einseitig offenen Glasrohre befindet sich eine genügende Menge Magnesit, welche durch einen kleinen Gasofen erhitzt die zur Luftverdrängung nötige Kohlensäure liefert. In einem mit dreifach durchbohrtem Gummistopfen abgeschlossenen Glasgefäss befindet sich am Boden ein Platinschälchen mit Flusssäure. Durch die eine Öffnung mündet das tief hineinragende Zuleitungsrohr für Kohlensäure, durch die andere ein mit einer geeigneten mit 33% Kalilauge gefüllten Messbürette in Verbindung stehendes Glasrohr, das mit der unteren Fläche des Stopfens glatt abschliesst. In der dritten Bohrung steckt ein beweglicher Glasstab, der unten mit einem Platinhäckchen versehen ist, an dem in einem dünnen Filter die abgewogene Substanz hängt.

Nachdem die Luft vollständig ausgetrieben ist, stösst man den Glasstab herunter, wodurch das Silicid in die Flussäure eintaucht und die Entwicklung beginnt. Nach beendeter Reaktion werden die letzten Spuren von Wasserstoff durch noch weitere Kohlensäurezufuhr in die Bürette hinüber getrieben.

Zur Begünstigung der Entwicklung kann man das Gefäss auch gelinde erwärmen durch Eintauchen desselben in warmes Wasser.

Diese Versuche mit dem ersten Aluminiumchromsilicid $Al\,Cr_2\,Si_3$ angestellt ergaben folgende Werte:

I. Versuch:

0,0569 g Substanz gaben
55,5 ccm Wasserstoff,

reduziert auf 0^0 760 mm.

II. Versuch:

0,1278 g Substanz gaben
126,6 ccm Wasserstoff von 0° 760 mm.

Nimmt man das Silicium zunächst als vierwertig an, so müssen, wenn alle seine Valenzen durch Metall abgesättigt sind, von den Metallatomen 12 gebundene Valenzen geliefert werden. Ist das Chrom als Oxyd vorhanden, so erhalten wir $6 + 3$ (Al) $= 9$, bei Chromoxydul $4 + 3 = 7$ Valenzen. Da das Chrom, wie aus der blauen Färbung der Lösung unter Luftabschluss hervorgeht, in Oxydulform vorliegt, so stehen uns nur sieben Valenzen zur Verfügung. Tatsächlich entspricht aber die gefundene Wasserstoffmenge 19 Valenzen, wie aus der Proportion hervorgeht:

$$\frac{\text{Angewandte Substanz}}{\text{Molekulargewicht}} : \frac{X}{\text{Valenz. 1 g H in ccm}}$$

also z. B. für Nr. II:

$$\frac{0{,}1278}{216{,}54} \quad \frac{X}{19.11117}$$

Ich erhielt auf diese Weise folgende Zahlen:

Nr. I.

Berechnete ccm:	Gefunden:
Val. 20 = 58,4	
„ 19 = 55,5	55,5
„ 18 = 52,6	
„ 17 = 49,7	

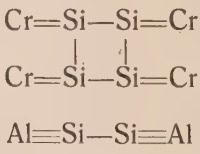
Nr. II

Val. 20 = 131,2	
„ 19 = 124,7	126,6
„ 18 = 118,2	
„ 17 = 111,7	

Man findet also, dass das Grammolekül 19 Äquivalente Wasserstoff entwickelt.

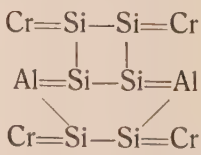
Es entsteht jetzt die Frage, wie diese experimentellen Ergebnisse durch eine Strukturformel zum Ausdruck gebracht werden können.

Da jede gebundene Valenz 2 Äquivalente Wasserstoff liefert, so kann man zunächst 14 Valenzen unterbringen. Aus derselben Überlegung, dass innerhalb des einfachen Moleküls 2 H auftreten, folgt, dass die Gesamtzahl der Wasserstoffäquivalente eine gerade Zahl sein muss. Wenn deshalb für das einfache Grommolekül $Al\,Cr_2\,Si_3$ eine ungerade Zahl gefunden wird, so folgt daraus, dass das Silicium entweder einen geringeren Wert besitzt oder die Formel ein gerades Vielfache von $Al\,Cr_2\,Si_3$ sein muss. Im letzten Falle würde die folgende Struktur völlig Genüge leisten:



(2. 19 Valenzen)

oder umgeschrieben, wodurch auch die feste Bindung die Aluminiums anschaulich wird:



Schwieriger gestaltet sich das Unterbringen der disponiblen Valenzen bei dem zweiten Silicid $Al\,Cr_2\,Si_4$. Hier lieferte das Experiment folgende Daten:

Nr. I

Angewandte Substanz 0,1411 g

Berechnete ccm		Gefunden
Val. 20	= 128,1	
„ 21	= 134,5	
„ 22	= 140,9	140,3
„ 23	= 147,3	

Nr. II

Angewandte Substanz 0,1194 g

Berechnete ccm		Gefunden
Val. 22	= 119,2	121,0
„ 23	= 124,6	

Nr. III

Angewandte Substanz 0,1428 g

Berechnete ccm		Gefunden
Val. 22	= 142,6	144,6
„ 23	= 149,1	

Nr. IV

Angewandte Substanz 0,1581 g

Berechnete ccm		Gefunden
Val. 21	= 150,7	
„ 22	= 157,9	155,0
„ 23	= 165,0	

Die Vermehrung um 1 Atom Silicium bringt also eine solche von nur 3 Äquivalenten Wasserstoff hervor.

Hier wird durch den Zuwachs von gerade 3 Äquivalenten die Annahme eines minderwertigen Siliciums nahe gelegt.

Lässt man eine solche Schlussfolgerung zu, so ergibt sich eine Konsequenz, die experimentell zu prüfen ist. Betrachtet man die wenigen Verbindungen wie Silicooxalsäure, $Si_2 O_4 H_2$, Silicoameisensäureanhydrid, $Si_2 O_3 H_2$, Silicon $Si_4 O_3 H_4$ (?) und Leukon, $Si_2 O_3 H_2$, in denen

Silicium weniger wertig ist, so findet man, dass sie bei Einwirkung von Kalilauge aufs neue Wasserstoff entwickeln. Wenn also in den eben besprochenen Siliciden wirklich ein minderwertiges Silicium vorkommt, so müsste nach beendeter Entwicklung mit Flusssäure eine nachfolgende Zugabe von überschüssiger Kalilauge eine zweite Wasserstoffentwicklung hervorrufen.

Um dies zu ermitteln stellte ich folgende Versuche an:

Bevor das Glasgefäss verschlossen und Kohlensäure zugeführt wurde, goss ich auf den Boden desselben eine bestimmte zur angewandten Flusssäure überschüssige Menge Kalilauge, stellte einen passenden Gummiring hinein und auf denselben das mit Flusssäure gefüllte Platinschälchen.

Nachdem nun die erste Reaktion beendet war, drückte ich den beweglichen Glasstab noch tiefer in das Gefäss, sodass er das Platinschälchen allmählig in den Gummiring hineindrückte und unter das Niveau der Kalilauge brachte.

Um eine allzulange Dauer des Versuches zu vermeiden (wobei durch die Flusssäuredämpfe das Silicid zu früh könnte angegriffen werden) sättigte ich die eingegossene Kalilauge schon vorher zum grössten Teil mit Kohlensäure.

Die Ergebnisse waren folgende:

Bei dem Silicid $Al Cr_2 Si_3$:

Nr. III

Angewandte Substanz: 0,1153 g

Berechnete ccm	Gefunden
Val. 17 = 100,6	
„ 18 = 106,5	
„ 19 = 112,5	112,8

Nr. IV

Angewandte Substanz: 0,1355 g

Berechnete ccm	Gefunden
Val. 17 = 118,3	
„ 18 = 125,2	
„ 19 = 132,2	131,65

Bei dem Silicid $Al Cr_2 Si_4$:

Nr. V

Angewandte Substanz: 0,1189 g

Berechnete ccm:	Gefunden
Val. 22 = 118,7	
„ 23 = 124,1	122,3

Nr. VI

Angewandte Substanz 0,1182 g

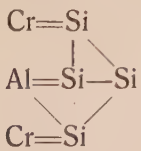
Berechnete ccm	Gefunden
Val. 22 = 118,0	
„ 23 = 123,4	124,3

Nr. VII

Angewandte Substanz 0,1310 g

Berechnete ccm	Gefunden
Val. 22 = 130,80	
„ 23 = 136,75	137,1

Die Versuche zeigen also, dass bei dem ersten Körper kein Zuwachs, beim zweiten ein solcher um 1 Äquivalent Wasserstoff erfolgt, so dass jetzt die Differenz zwischen den beiden Siliciden nicht mehr nur 3, sondern 4 Äquivalente (resp. Valenzen) beträgt. Das vierte Siliciumatom scheint hier also wirklich in 3wertiger Form vorzuliegen. Man darf dem Körper deshalb die Struktur



zuerteilen, während für den ersten die oben angeführte Formulierung bestehen bleibt und durch die letzten Versuche auf das Beste bestätigt wird. Man kann sich dementspreckend ihre Bildung so vorstellen, dass bei der grossen Schmelzhitze der Körper $Al\,Cr_2\,Si_3$ dissoziert ist und dass, wenn kein grosser Überschuss an Silicium vorhanden ist, beim Erkalten zwei Komplexe zu einem bimolekularen Gebilde zusammen treten. Ist nun aber ein grosser Siliciumüberschuss vorhanden, so lagert sich an jeden Komplex noch ein Si an, und wir erhalten den zweiten Körper $Al\,Cr_2\,Si_4$.

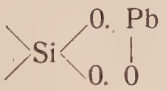
Bei diesem letzteren muss sich wohl mit Flusssäure ein Fluorid bilden, das mit Kalilauge nochmals Wasserstoff entwickelt.

Ein ähnliches Verhalten bei Einwirkung von Säure wie das oben angeführte zeigt das Wöhler'sche Calciumsilicid $Ca\,Si_2$. Mit Salzsäure liefert es Silikon und Leukon, die weniger Sauerstoff enthalten als dem vierwertigen Siliciumgehalt entspricht und mit Kalilauge ebenfalls Wasserstoff entwickeln. Diese Tatsache ist jedoch bisher noch nicht zur Anknüpfung von weiteren Beobachtungen und zur Deutung der Struktur verwertet worden. —

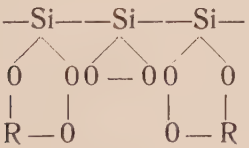
Nach den aufgestellten Strukturformeln müssen die Siliciumatome direkt miteinander verkettet sein. Es liegt nahe zu sehen, ob bei den Silikaten etwas ähnliches möglich ist, sodass hierauf die ausserordentliche Mannigfaltigkeit derselben beruht. Bei ihnen nimmt man, um sie in ein System zusammenzubringen, eine Metallatomverkettung über Sauerstoff an. Es ist jedoch nicht einleuchtend, warum die grosse Festigkeit der Verbindungen sich auf die Sauerstoffverkettung zurückführen lässt. Möglich erscheint es daher nach alledem, dass auch bei den Silikaten die Siliciumatome unter einander gebunden sind.

Diese Frage hat neuerdings *Charles Simmonds* behandelt in seiner Arbeit „Die Konstitution gewisser Silikate“ [1]). Er führt aus, dass die üblichen Formeln die Erscheinungen nicht erklären, welche nach ihm bei der Reduktion der Silikate durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auftreten. So nehmen z. B. beim Bleimetasilikat $O : Si \langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \rangle Pb$ die an das Blei gebundenen O-Atome die gleiche Stellung ein, was die Tatsache durchaus unerklärt lasse, dass nur eines durch Wasserstoff entfernt wird. Vielmehr müsse dieses eine O andersartig gebunden sein.

Er schlägt deshalb die Gruppierung vor



und



für die Silikate durch eine offene oder geschlossene Kette. Die beiden freien Siliciumvalenzen vereinigen sich mit einander zu einem ringförmigen Gebilde. *Simmonds* steht also auf dem Standpunkt, dass die Silicium-Atome direkt mit einander verbunden und nicht durch Sauerstoff verkettet sind.

Eine experimentelle Prüfung dieser Behauptung könnte durch Behandlung eines reduzierten Silikates mit Flusssäure unter Luftabschluss und Auffangen des eventuell gebildeten Wasserstoffes ausgeführt werden.

---

[1]) Proceedings Chem. Soc. **19**, 218—19.

Zur Ausführung einer solchen Untersuchung stellte ich mir durch Schmelzen von 65 g PbO und 35 g Seesand [1]) ein Bleisilikat her, das ich als glasige, gelb bis gelblichgrüne Masse erhielt, und das nach der Analyse der Formel $PbO + 2\ Si\ O_2$ entspricht. Eine fein pulverisierte Menge wurde im Wasserstoffstrom reduziert und nachher in dem früher beschriebenen Apparate im Kohlensäurestrom mit Flusssäure behandelt. Selbst nach $^1/_2$stündiger Berührung der Substanz mit der Säure und bei zeitweisem Erwärmen des Glasgefässes war keine Wasserstoffentwicklung zu beobachten. Um sicher zu sein, dass dies nicht an einem zu starken Erhitzen bei der Herstellung der reduzierten Substanz liege, wiederholte ich den Versuch mit einer weniger stark erhitzten Probe, jedoch mit demselben negativen Erfolg.

Simmonds [2]) beschreibt die reduzierten Bleisilikate als widerstandsfähigere, jedoch durch Alkalikarbonatschmelze und Flusssäure zersetzbare Substanzen. Er erklärt sie für eine Vereinigung von Metall und Kieselsäure, die Silikate selbst als eine solche von Metalloxyd und Kieselsäure.

Vielleicht aber beruht das negative Resultat meiner Versuche darauf, dass sich beim Reduzieren einfach Blei neben Kieselsäure gebildet hat.

Nach der Behandlung mit Flusssäure war die vorher dunkle Masse teilweise hell weiss.

Auf jeden Fall sprechen die Resultate meiner Versuche gegen die Behauptungen von *Simmonds* und bestätigen seine Beobachtungen nicht.

---

[1]) Kmelin-Kraut's Handbuch III. 273.
[2]) Proceedings Chem. Soc. **20**, 91.

IV.

Zur Darstellung des Siliciums.

Schon im Anfang des neunzehnten Jahrhunderts versuchte *Davy*[1]) Siliciumflorid mit Kaliumdampf zu reduzieren. Die erhaltene Substanz verschwand jedoch wieder beim Behandeln mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung. Das überschüssige Kaliummetall bildete nämlich mit Wasser Lauge und löste so auch das in der entstandenen Masse mitenthaltene bräunliche Silicium wieder auf.

So war es erst *Berzelius*, der im Jahre 1824 das erste freie und beständige Silicium erhielt. Auch er liess Kaliummetall auf Siliciumfluorid einwirken, vermied aber den Fehler *Davy*s, indem er den Kaliumüberschuss durch Erhitzen beseitigte. Eine zweite von ihm stammende Methode ist die Einwirkung von Kalium auf Kalium- oder Natriumsiliciumfluorid.

Durch diese Arbeiten war man zur Kenntnis der amorphen Modifikation des Elementes gelangt.

1854 glückte es *Sainte-Claire Deville*[2]) dasselbe auch in krystallisierter Form zu erhalten. Er wollte durch elektrolytische Zersetzung von Chloraluminiumnatrium metallisches Aluminium darstellen. Da er aber ein unreines (siliciumhaltiges) Produkt verwandt hatte, erhielt er beim Auflösen des Metalls in Salzsäure Siliciumkrystalle.

Als dann zwei Jahre später *Wöhler*[3]) durch Reduktion von Kryolith mit Natrium Aluminium darzustellen versuchte,

---

[1]) Gilberts Annalen d. Physik, **37**, 186.
[2]) Ann. Chim. Phys. [3] 43, 31; I. B. 1854, 333.
[3]) Poggendorffs Annalen **97**, 484.

nahm er statt eiserner hessische Tontigel. Neben reinen Aluminiumkugeln erhielt er so öfters auch spröde Kugeln, die nach Behandlung mit Salzsäure krystallisiertes Silicium zurückliessen. Mit der Tigelsubstanz hatte sich nämlich Fluorkieselnatrium gebildet, aus welchem durch das Aluminium Silicium reduziert worden war. Er kam deshalb auf den Gedanken, von vornherein Fluorkieselnatrium oder -Kalium mit Aluminium zu reduzieren, um so Silicium zu erhalten.

Nach ihm verfährt man so, dass man

1 Teil Aluminium mit 20—30 Teilen $K_2 Si F_6$

im hessischen Tigel schmilzt und nach dem langsamen Erkalten die Siliciumskrystalle durch Behandeln des Metallregulus mit Salzsäure herauspräpariert.

*Wöhler*s praktisches Verfahren ist später in Vergessenheit geraten, bis 1897 der französische Chemiker *Vigouroux*[1]) auf dasselbe zurückkam. Er nahm statt der oben angegebenen Mengenverhältnisse nur 400 g $K_2 Si F_6$ und 125 g Aluminium, worin letzteres immer noch im Überschuss ist, wie schon aus der Gleichung

$$\underbrace{3\,Si\,F_4\,K_2\,F_2}_{660} + \underbrace{4\,Al}_{108} = \underbrace{3\,Si}_{84} + 2\,Al_2\,F_6 + 3\,K_2\,F_2$$

leicht zu ersehen ist.

Inzwischen hatten *Deville* 1860 und *Caron*[2]) 1861 zur Gewinnung von krystallisiertem Silicium Mischungen von Kaliumsiliciumfluorid, Natrium und Zink vorgeschlagen.

Von dem letztgenannten Metall machte 1889 auch *Gattermann*[3]) Gebrauch, um sein nach der Gleichung

$$Si O_2 + 2\,Mg = Si + 2\,Mg O$$

---

[1]) Ann. de chim. et de phys. (7) XII.
[2]) Lieb. Ann. **121**, 245.
[3]) B. XXII. 1. 186.

dargestelltes amorphes Silicium umzukrystallisieren. Praktisch empfiehlt es sich, 1 Teil Magnesiumpulver und 4 Teile Sand anzuwenden. Schon vor ihm hatten *Phipson* (1864) und *Parkinson* (1867) auf die Reduzierbarkeit der Kieselsäure durch Magnesium hingewiesen.

Winkler,[1]) der sich ebenfalls mit diesem Verfahren beschäftigte, fordert überschüssigen Quarzsand und Erhitzen auf hohe Temperatur, um ein Entstehen von Siliciummagnesium tunlichst zu verhindern.

Von diesen Darstellungsarten glaubte ich das Wöhlersche Verfahren sowohl in seiner von *Vigouroux* modifizierten als auch in der ursprünglichen Form wiederholen und daraufhin näher untersuchen zu müssen, ob sich nicht doch eine Verbindung von Aluminium und Silicium dabei gebildet habe. Eine solche Vermutung lag nämlich deshalb nahe, weil die von mir hergestellten Aluminiumdoppelsilicide zeigten, dass Aluminium als wesentlicher Bestandteil in die Verbindung eintritt.

Gelang es mir daher nachzuweisen, dass einerseits das nach *Vigouroux* dargestellte Silicium kein Aluminium, andererseits der Wöhler'sche Regulus keine Kieselsäure enthält, so war damit die Abwesenheit eines Aluminiumsilicids bewiesen und *Vigouroux'* diesbezügliche Versuche auf's neue bestätigt.

Das krystallisierte Silicium behandelte ich zwecks möglichst vollkommener Reinigung zunächst mit konzentrierter Salzsäure, dann einige Stunden mit heisser konzentrierter Schwefelsäure, zweimal mit Flusssäure, nochmals mit konzentrierter Salzsäure und schliesslich mit Wasser. Die Behandlung mit Säuren geschah natürlich unter Erwärmen und jedesmaligem Auswaschen mit Wasser.

---

[1]) B. XXIII. 2. 2652.

Von dem also gereinigten Element löste ich eine abgewogene Menge in einer Mischung von Flussäure und konzentrierter Salpetersäure zur Untersuchung auf Aluminium. Nach Abdampfen, Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure, Glühen und Wägen ergab sich, dass

2,3884 g Silicium
0,0085 g Al_2O_3 geliefert

hatten, was einen Gehalt von 0,1887 % an Aluminium bedeutet.

Von dieser äusserst geringen Zahl aus auf eine Verbindung der beiden Elemente schliessen zu wollen wäre ungerechtfertigt, zumal da sie sich beim Operieren mit grösseren Mengen sicher noch erniedrigen würde.

Zur Wiederholung des ursprünglichen Verfahrens schmolz ich

14 g Al mit
420 g K_2SiF_6 (30fache Menge.)

Warum *Wöhler* einen so grossen Überschuss an Fluorsalz vorschreibt, lässt sich kaum erklären. *Vigouroux* nahm einen Druckfehler an, doch steht auch im deutschen Orginal und in späteren Citaten, z. B. *Gmehlin-Kraut*'s Handbuch, dieselbe Angabe. Das Wahrscheinlichste ist wohl, dass *Wöhler* bei dem damaligen hohen Preis des Aluminiums dieses bis zum äussersten ausnutzen wollte.

Von dem erhaltenen Regulus (11 g) löste ich einen Teil in verdünnter Salzsäure auf, filtrierte das Silicium ab und dampfte das Filtrat zu einer eventuellen Abscheidung von Kieselsäure in bekannter Weise ein, nahm mit konzentrierten HCl und Wasser auf, filtrierte und bestimmte im Filtrate das Eisen.

Ich erhielt folgende Zahlen:

5,0814 g angewandter Regulus
3,6489 g Silicium
0,0170 g $Si O_2$
0,1277 g Eisen
1,2878 g Aluminium.

Der Gehalt an Eisen stammt aus dem hessischen Schmelztiegel, der bei einem so grossen Überschuss an Fluorsalz besonders angegriffen wurde. Der geringe Wert für Kieselsäure ist ohne Bedeutung, dagegen zeigt die letzte Zahl, dass trotz des bedeutenden Überschusses an $K_2 Si F_6$ noch freies Aluminium zur Bildung eines regelrechten Regulus vorhanden ist.

Die beiden hier beschriebenen Versuche zeigen also, dass bei dem Prozesse eine Bildung von Aluminiumsilicid nicht anzunehmen ist.

In neuester Zeit ist ein anderes Verfahren zur Gewinnung von krystallisiertem Silicium bekannt geworden durch das Patent von *Kühne*.[1]) Das Prinzip dieser Methode beruht darauf, dass sauerstoff- (bezw. hydroxyl-) haltige Siliciumverbindungen mit Aluminium und Schwefel gemischt werden, worauf das Ganze durch ein Zündungsgemisch aus Aluminiumpulver und Schwefel (das man mit einem glühenden Körper berührt) zur Reaktion gebracht wird. Über die Ausbeute macht der Verfasser keine näheren Angaben. Was die Mengen des anzuwendenden Aluminiums und Schwefels anbelangt, so schreibt er, dass sie sich „nach der Wasserfreiheit der Materialen, der Feinheit des Aluminiums und vielleicht auch anderen Umständen zu richten hat", weshalb ein feststehender Satz der einzelnen Bestandteile nicht angegebenen werden könne.

[1]) Patent Kl. 12 i Nr. 147871.

Als erprobte Mischung empfiehlt er:

400 g gesiebte Al-Spähne
500 g Schwefel
360 g Quarz.

Mit $^1/_3$ ca. dieser Mengen wiederholte ich den Versuch, erhielt jedoch eine äusserst schlechte Ausbeute (5 g Si). Von einem solchen Versuch im Kleinen darf man jedoch keinen Schluss auf die Rentabilität im Grossen ziehen. Wenn es bei richtigem Ausprobieren der jeweils zur Verwendung kommenden Materialen eine gute Ausbeute liefert, dann ist es allerdings ein billiges Verfahren, insbesondere wegen der Ersparnis einer äusseren Wärmezufuhr.

Für Laboratoriumszwecke dagegen halte ich es schon wegen der lästigen Schwefelwasserstoffdämpfe für ungeeignet und das von *Vigouroux* modifizierte Verfahren *Wöhler*s für das bequemste.

Lebenslauf.

Ich, August Jean Kieser, katholischer Konfession, Sohn des Lokomotivführers i. P. Adam Kieser und dessen Ehefrau Anna Maria geb. Heydt, wurde am 5. Juni 1883 zu Bockenheim bei Frankfurt a. M. geboren. Meine Schulbildung erhielt ich in Darmstadt auf der Mittel- und Vorschule und dann auf dem humanistischen Gymnasium, das ich Ostern 1901 mit dem Zeugnis der Reife verliess. In gleicher Stadt bezog ich sodann die Technische Hochschule, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Nach fünf Semestern siedelte ich zur Vollendung meiner wissenschaftlichen Ausbildung an die kgl. Universität zu Würzburg über. Daselbst wurden unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Manchot im chemischen Institute die praktischen Arbeiten meiner Inaugural-Dissertation ausgeführt. An derselben Anstalt bin ich zur Zeit als Assistent angestellt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich folgende Vorlesungen resp. Praktika:

In Darmstadt bei den Herren Professoren
Berndt,
Dieffenbach,
Finger,
Gräfe,
Harnack,
Heyl,
Klemm,
Kolb,
Lepsius,
Schaefer,
Scheffers,
Staedel,
v. Willmann,
Zeissig,

In Würzburg bei den Herren Professoren
Beckenkamp,
Külpe,
Manchot,
Rötteken,
Tafel,
Wien.

Allen diesen meinen sehr verehrten Herren Lehrern sage ich meinen aufrichtigsten Dank.